

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

CAO VĂN ĐÔNG

**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ASEN TRONG THỰC PHẨM
BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ
SỬ DỤNG KỸ THUẬT HIDRUA HÓA (HVG-AAS)
VÀ XÁC NHẬN LẠI BẰNG ICP-MS**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Thái Nguyên - 2013

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

CAO VĂN ĐÔNG

**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ASEN TRONG THỰC PHẨM
BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN
TỬ SỬ DỤNG KỸ THUẬT HIDRUA HÓA (HVG-AAS)
VÀ XÁC NHẬN LẠI BẰNG ICP-MS**

Chuyên ngành: Hóa học phân tích

Mã số: 60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Nguyễn Xuân Trung

Thái Nguyên - 2013

LỜI CẢM ƠN

Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn thầy giáo **PGS.TS. Nguyễn Xuân Trung** đã trực tiếp hướng dẫn tận tình và giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy, các cô khoa Hóa – Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên đã giúp đỡ và cho em những ý kiến đóng góp quý báu. Em xin chân thành cảm ơn các thầy, các cô khoa Sau Đại học đã tạo điều kiện và giúp đỡ em trong suốt thời gian em học tại Trường.

Tôi xin chân thành cảm ơn thạc sỹ Nguyễn Thị Huyền Thanh, thạc sỹ Nguyễn Chí Linh, cùng các đồng nghiệp phòng Thử nghiệm khoáng sản – Công ty SGS Việt Nam đã giúp đỡ tôi trong suốt quá trình làm luận văn.

Cuối cùng cho tôi gửi lời cảm ơn các anh chị, các bạn học viên K19, gia đình, người thân đã động viên, các bạn đồng nghiệp giúp đỡ về vật chất và tinh thần để tôi có thể hoàn thành tốt luận văn này.

Thái Nguyên, tháng 8 năm 2013

Cao Văn Đông

MỤC LỤC

Trang

Trang phụ bìa	
Lời cảm ơn	i
Lời cam đoan.....	ii
Mục lục.....	iii
Danh mục các ký hiệu, chữ viết tắt	iv
Danh mục các bảng	v
Danh mục các hình (hình vẽ, ảnh chụp, đồ thị, ...)	vi
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	2
1.1. TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN VÀ SỰ PHÂN TÁN CỦA ASEN	2
1.1.1. Trạng thái tự nhiên	2
1.1.2. Sự phân tán của asen trong môi trường	2
1.2. TÍNH CHẤT VÀ CÁC DẠNG TỒN TẠI CỦA ASEN.....	4
1.2.1. Tính chất vật lý	4
1.2.2. Tính chất hóa học của asen	5
1.2.3. Các dạng tồn tại của asen.....	7
1.3. ỨNG DỤNG CỦA ASEN	8
1.4. ĐỘC TÍNH VÀ CƠ CHẾ GÂY ĐỘC CỦA ASEN	9
1.5. THỰC TRẠNG Ô NHIỄM ASEN TRÊN THẾ GIỚI VÀ Ở VIỆT NAM ...	11
1.5.1. Thực trạng ô nhiễm asen trên thế giới	11
1.5.2. Thực trạng ô nhiễm asen tại Việt Nam	12
1.5.3 Giới hạn tối đa cho phép	14
1.6. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ASEN.....	14
1.6.1. Phương pháp phân tích khối lượng và phân tích thể tích	14
1.6.2. Phương pháp phân tích trắc quang.....	15
1.6.3. Phương pháp đo hiện trường với chất nhuộm thủy ngân bromua	15
1.6.4. Phương pháp Von - Ampe hòa tan.....	16
1.6.5. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử cảm ứng cộng hưởng plasma (ICP-AES) ...	17
1.6.6. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.....	17

1.7. PHƯƠNG PHÁP HVG –AAS, ICP-MS, PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ MẪU VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ KẾT QUẢ.....	19
1.7.1. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS).....	19
1.7.2. Phương pháp phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS).....	21
1.7.3 Phương pháp xử lý mẫu.....	23
1.7.4. Phương pháp xử lý và đánh giá kết quả.....	24
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	29
2.1. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	29
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu.....	29
2.1.2. Nội dung và phương pháp nghiên cứu.....	29
2.1.3. Phương pháp xử lý kết quả.....	30
2.2. THIẾT BỊ, DỤNG CỤ, HÓA CHẤT.....	30
2.2.1. Thiết bị.....	30
2.2.2. Dụng cụ.....	30
2.2.3. Hóa chất.....	31
2.2.4. Chuẩn bị hóa chất và dung dịch chuẩn.....	31
2.3. LẤY MẪU VÀ XỬ LÝ MẪU.....	32
2.3.1. Lấy mẫu.....	32
2.3.2. Xử lý mẫu sơ bộ.....	33
2.4. PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ MẪU VÀ QUY TRÌNH PHÂN TÍCH ASEN ...	34
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN.....	38
3.1. CÁC THÔNG SỐ CỦA MÁY ĐO- 240FS AA AGILENT.....	38
3.1.1 Chọn vạch phổ.....	38
3.1.2 Chọn độ rộng khe đo.....	38
3.1.3 Chọn cường độ dòng đèn catot rỗng (HCL).....	38
3.1.4 Chiều cao đèn nguyên tử hóa (chiều cao Burner).....	38
3.1.5 Khảo sát tốc độ khí cháy – khí axetilen.....	39
3.2. KHẢO SÁT CÁC ĐIỀU KIỆN TẠO HỢP CHẤT HIDRUA CỦA ASEN .	40
3.2.1. Khảo sát tỷ lệ các chất tham gia tại buồng phản ứng.....	40

3.2.2. Khảo sát tốc độ khí mang – khí Argon	43
3.2.3. Khảo sát nồng độ hỗn hợp khử NaBH_4 và HCl	44
3.2.4 Khảo sát điều kiện khử As(V) về As(III)	46
3.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của các kim loại khác tới phép đo.....	48
3.3. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH.....	52
3.3.1 Khoảng tuyến tính.....	52
3.3.2 Đường chuẩn.....	53
3.3.3 Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ).....	54
3.3.4 Độ chụm của phép đo (độ lặp lại).....	55
3.3.5. Độ lặp lại và độ đúng của phương pháp	56
3.4. TỔNG KẾT CÁC ĐIỀU KIỆN ĐO HVG – AAS.....	57
3.5. ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH MỘT SỐ MẪU THỰC TẾ	58
3.6. PHÂN TÍCH MẪU BẰNG ICP-MS	62
3.7. SO SÁNH KẾT QUẢ PHÂN TÍCH ASENI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HVG - AAS VỚI KẾT QUẢ PHÂN TÍCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS	68
KẾT LUẬN VÀ ĐỀ NGHỊ.....	70
TÀI LIỆU THAM KHẢO	71
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
Abs	Absorbance	Độ hấp thụ
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	Phép đo quang phổ hấp thụ nguyên tử
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà hóa học phân tích chính thức
ASTM	American Society for Testing and Materials	Hiệp hội các phép thử và vật liệu Mỹ
FAO	The Food and Agriculture Organization of the United Nations	Tổ chức nông lương Liên Hiệp Quốc
FDA	Food and Drug Administration	Cục quản lý Dược phẩm và Thực phẩm Hoa Kỳ
HVG - AAS	Hydride vapor generator - Atomic absorption spectrometry	Phép đo quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hidrua hóa
HCL	Hollow Cathode Lamp	Đèn catốt rỗng
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry	Phổ khối plasma cảm ứng
LOD	Limit of Detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of Quantitation	Giới hạn định lượng
ppb	Part per billion	Một phần tỷ
ppm	Part per million	Một phần triệu
R	Recovery	Thu hồi
CV	Coefficient Of Variation	Hệ số biến động (biến thiên)
RSD	Relative Standard deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
SD	Standard deviation	Độ lệch chuẩn
TCVN	Vietnamese National Standard	Tiêu chuẩn Việt Nam

DANH MỤC CÁC BẢNG

	Trang
Bảng 1: Các thông số vật lý của arsen	5
Bảng 1.2: Một số dạng arsen hữu cơ và vô cơ	7
Bảng 1.3: Bảng giới hạn tối đa arsen cho phép trong thực phẩm (QĐ 46/2007 của Bộ Y tế).....	14
Bảng 2.1: Tên mẫu và kí hiệu mẫu.....	33
Bảng 2.2: Chương trình nhiệt độ vô cơ hóa mẫu trong lò vi sóng	35
Bảng 3.1: Sự phụ thuộc của độ hấp thụ vào lưu lượng khí axetilen	39
Bảng 3.2: Ảnh hưởng của tốc độ hút NaBH ₄ và HCl tới độ hấp thụ quang của As	41
Bảng 3.3: Ảnh hưởng của tốc độ hút mẫu tới độ hấp thụ quang của As.....	42
Bảng 3.4: Sự phụ thuộc của độ hấp thụ vào tốc độ khí Argon	43
Bảng 3.5: Ảnh hưởng của nồng độ NaBH ₄ đến độ hấp thụ của As	44
Bảng 3.6: Ảnh hưởng của nồng độ chất khử HCl đến độ hấp thụ của As.....	45
Bảng 3.7: Ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử KI đến quá trình khử As(V)	47
Bảng 3.8: Ảnh hưởng của thời gian khử As(V)	48
Bảng 3.9: Ảnh hưởng của ion Se(IV) đến độ hấp thụ của As	49
Bảng 3.10: Ảnh hưởng của ion Fe(III) đến độ hấp thụ của As	50
Bảng 3.11: Ảnh hưởng của ion Cu(II) đến độ hấp thụ của As	50
Bảng 3.12: Ảnh hưởng của ion Sb(III) đến độ hấp thụ của As	51
Bảng 3.13: Ảnh hưởng của ion Bi(III) đến độ hấp thụ của As.....	51
Bảng 3.14: Ảnh hưởng của ion Hg(II) đến độ hấp thụ của As	52
Bảng 3.15: Sự phụ thuộc của độ hấp thụ vào nồng độ	52
Bảng 3.16: Giới hạn phát hiện của arsen trên nền mẫu sữa tiệt trùng	55
Bảng 3.17: Kết quả khảo sát độ lặp lại của phép đo.....	55
Bảng 3.18: Kết quả phân tích độ lặp lại và độ đúng của phương pháp trên nền mẫu cà chua	56
Bảng 3.19: Tổng kết các điều kiện đo HVG- AAS	57
Bảng 3.20: Kết quả phân tích mẫu thực tế bằng phương pháp đường chuẩn ..	58
Bảng 3.21: Kết quả xác định hiệu suất thu hồi trên các mẫu thêm chuẩn	60
Bảng 3.22: Điều kiện chạy máy ICP-MS (Nexion 300Q).....	63
Bảng 3.23: Sự phụ thuộc của nồng độ vào tỷ số cường độ tín hiệu của chất nội chuẩn và cường độ tín hiệu của arsen.....	64
Bảng 3.24: Kết quả phân As trong các mẫu nghiên cứu bằng ICP-MS	66
Bảng 3.25: Kết quả phân tích As bằng phương pháp HVG-AAS và ICP-MS	68

DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ

	Trang
Hình 1.1: Vòng tuần hoàn của arsen trong môi trường.....	4
Hình 1.2: Quá trình chuyển hóa của các dạng arsen trong môi trường.....	4
Hình 1.3: Một số hình ảnh về nạn nhân nhiễm độc arsen	10
Hình 1.4: Bản đồ ô nhiễm arsen trên thế giới.....	12
Hình 1.5: Biểu đồ ô nhiễm arsen tại các tỉnh phía Bắc ở Việt Nam	13
Hình 1.6: Mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ A_λ và nồng độ chất phân tích C_X ..	21
Hình 2.1: Sơ đồ quy trình xử lý mẫu phân tích arsen bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hidrua hóa	36
Hình 2.2: Sơ đồ quy trình xử lý mẫu phân tích arsen bằng ICP-MS	37
Hình 3.1: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang của As theo lưu lượng khí axetilen	39
Hình 3.2: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của As theo tốc độ hút NaBH_4 và HCl	41
Hình 3.3: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang của As theo tốc độ dẫn mẫu	42
Hình 3.4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang của As theo tốc độ khí mang.....	43
Hình 3.5: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang của As theo nồng độ NaBH_4 ..	44
Hình 3.6: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của As theo nồng độ axit HCl ..	46
Hình 3.7: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang của As(V) theo nồng độ KI	47
Hình 3.8: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang của As(V) theo thời gian khử	48
Hình 3.9: Đồ thị khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn	53
Hình 3.10: Đường chuẩn xác định Arsen	53
Hình 3.11: Đường chuẩn xác định Arsen bằng ICP-MS.....	65